

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

F4

(11)Publication number : 2001-114600

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

C30B 29/62  
C23C 16/40

(21)Application number : 11-292504

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP  
SAITO HIDETOSHI

(22)Date of filing : 14.10.1999

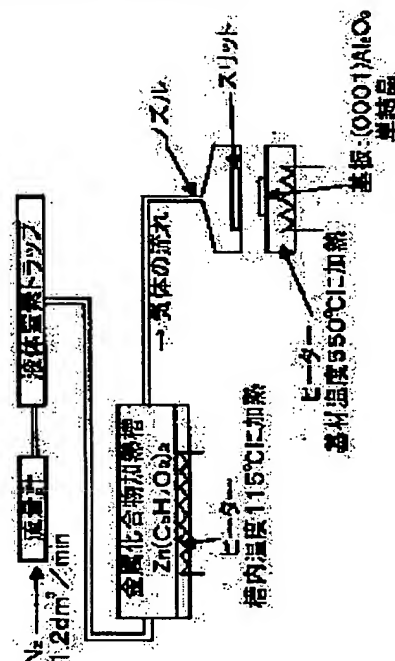
(72)Inventor : SAITO HIDETOSHI  
UEDA YOSHITOMO  
KISHIMOTO YASUSHI

## (54) METAL OXIDE STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a metal oxide structure comprising plural metal oxide fine crystals each having a specific size, especially the structure which can preferably be used as a light-releasing element, and to provide a method for producing the same.

**SOLUTION:** This metal oxide structure comprises plural metal oxide fine crystals each having a cross section diameter (converted into a circle) of 0.01 to 100  $\mu\text{m}$  and epitaxially grown on a substrate. The method for producing the metal oxide structure comprises evaporating at least one metal compound which has an evaporating or subliming property and can react with at least one oxide-forming substance to form the metal oxide, and then reacting the obtained gas of the metal compound with the oxide-forming substance on a substrate placed in a reaction zone containing the oxide-forming substance.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-114600

(P2001-114600A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 3 0 B 29/62

C 3 0 B 29/62

A 4 G 0 7 7

C 2 3 C 16/40

C 2 3 C 16/40

4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-292504

(22) 出願日 平成11年10月14日 (1999. 10. 14)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71) 出願人 596148054

斎藤 秀俊

新潟県長岡市深沢町1769番地1

(72) 発明者 斎藤 秀俊

新潟県長岡市深沢町1769-1

(72) 発明者 植田 致知

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 100108693

弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

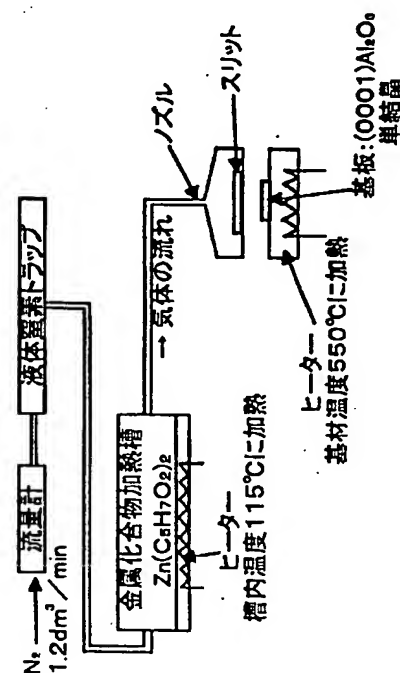
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物構造体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ある特定の大きさからなる複数の金属酸化物微結晶からなる金属酸化物構造体、特に光放出素子として好ましく用いられる構造体及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 断面の円換算径0.01~100μmであり、基板からエピタキシャル成長した複数の金属酸化物微結晶からなる金属酸化物構造体及び揮発性または昇華性を有する少なくとも1種の金属化合物であって、少なくとも1種の酸化物形成物質と反応して該金属酸化物に反応する金属酸化物を形成することが可能な金属化合物を気化させて金属化合物気体を得、得られた金属化合物気体を該酸化物形成物質を含んだ反応帯域に置かれた基材上で反応させることを特徴とする前記金属酸化物構造体の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 断面の円換算径が0.01~100 $\mu$ mであり、基板からエピタキシャル成長した複数の金属酸化物微結晶からなる金属酸化物構造体。

【請求項2】 金属酸化物微結晶が、金属酸化物構造体面上の10 $\mu$ m $\times$ 10 $\mu$ mの面積当たり0.1~100000個の密度で存在する請求項1記載の金属酸化物構造体。

【請求項3】 金属酸化物微結晶が、金属酸化物構造体の突起部を形成し、突起部長さの金属酸化物微結晶の円換算径に対する長さの比が0.01以上である請求項1又は請求項2記載の金属酸化物構造体。

【請求項4】 金属酸化物微結晶の中心軸が相互に平行である請求項1~3のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【請求項5】 金属酸化物中の金属が、周期律表において水素を除く1族、2族、ホウ素を除く13族、炭素を除く14族、窒素とリンと砒素を除く15族及び3、4、5、6、7、8、9、10、11、12族から選ばれる少なくとも一種を含むものであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【請求項6】 金属酸化物中の金属が、Zn、Si、Al、Sn、Ti、Zr及びPbから選ばれる少なくとも一種を含むものであることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【請求項7】 金属酸化物が金属酸化物単結晶であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【請求項8】 請求項1~7のいずれかに記載の金属酸化物構造体からなる光放出素子。

【請求項9】 揮発性または昇華性を有する少なくとも1種の金属化合物であって、少なくとも1種の酸化物形成物質と反応して金属酸化物を形成することが可能な金属化合物を気化させて金属化合物気体を得、得られた金属化合物気体を該酸化物形成物質を含んだ反応帯域に置かれた基材上で反応させることを特徴とする請求項1~8のいずれかに記載の金属酸化物構造体の製造方法。

【請求項10】 揮発性または昇華性を有する少なくとも1種の金属化合物であって、少なくとも1種の酸化物形成物質と反応して金属酸化物を形成することが可能な金属化合物を気化させて金属化合物気体を得、得られた金属化合物気体を該酸化物形成物質を含んだ反応帯域が、大気圧雰囲気であることを特徴とする請求項9記載の金属酸化物構造体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複数の金属酸化物微結晶からなる金属酸化物構造体、特に光放出素子として好ましく用いられる金属酸化物構造体及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ワイドギャップ半導体として金属酸化物を用い、光放出素子として利用する検討が広く行われている。金属酸化物からの光放出として、例えばエピタキシャル成長した微結晶を緻密に配置する金属酸化物を利用する方法がある。該金属酸化物を得る方法として、例えば固体物理、33(1998年)第59頁から第64頁に記載されている方法がある。しかし、該論文に記載の方法では、真空装置とエキシマレーザーから構成されるレーザーMBE装置により金属酸化物を製造しているのみで、本発明中に記載の有機金属熱分解法(以下MOCVD法と記述する)により該金属酸化物を得る方法は開示されていない。

【0003】さらに、常圧下、MOCVD法を用いて金属酸化物を形成する方法として、例えばジャーナル・オブ・ザ・セラミック・ソサイエティ・オブ・ジャパン、105(1997年)第551頁から第554頁(Journal of the Ceramic Society of Japan, 105(1997) pp. L551~R554)に記載されている方法がある。しかし、該論文に記載の方法では酸化チタン薄膜が形成されるのみで、エピタキシャル成長に関しては教示も示唆もない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ある特定の大きさからなる複数の金属酸化物微結晶からなる金属酸化物構造体、特に光放出素子として好ましく用いられる構造体及びその製造方法に関するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】発明者等は、光子放出素子として好ましく用いられる構造体について鋭意検討を行った結果、ある特定の大きさからなる複数の金属酸化物微結晶からなる金属酸化物構造体及びその製造方法を見出し、本発明を完成するに至ったものである。すなわち本発明は、

(1) 断面の円換算径0.01~100 $\mu$ mであり、基板からエピタキシャル成長した複数の金属酸化物微結晶からなる金属酸化物構造体。

(2) 金属酸化物微結晶が、金属酸化物構造体面上の10 $\mu$ m $\times$ 10 $\mu$ mの面積当たり0.1~100000個の密度で存在する(1)記載の金属酸化物構造体。

(3) 金属酸化物微結晶が、金属酸化物構造体の突起部を形成し、突起部長さの金属酸化物微結晶の円換算径に対する長さの比が0.01以上である(1)又は(2)記載の金属酸化物構造体。

【0006】(4) 金属酸化物微結晶の中心軸が相互に平行である(1)~(3)のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

(5) 金属酸化物中の金属が、周期律表において水素を除く1族、2族、ホウ素を除く13族、炭素を除く14

族、窒素とリンと砒素を除く15族及び3、4、5、6、7、8、9、10、11、12族から選ばれる少なくとも一種を含むものであることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

(6) 金属酸化物中の金属が、Zn、Si、Al、Sn、Ti、Zr及びPbから選ばれる少なくとも一種を含むものであることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

(7) 金属酸化物が金属酸化物単結晶であることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の金属酸化物構造体。

【0007】(8)(1)～(7)のいずれかに記載の金属酸化物構造体からなる光放出素子。

(9) 揮発性または昇華性を有する少なくとも1種の金属化合物であって、少なくとも1種の酸化物形成物質と反応して金属酸化物を形成することが可能な金属化合物を気化させて金属化合物気体を得、得られた金属化合物気体を該酸化物形成物質を含んだ反応帯域に置かれた基材上で反応させることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の金属酸化物構造体の製造方法。

(10) 揮発性または昇華性を有する少なくとも1種の金属化合物であって、少なくとも1種の酸化物形成物質と反応して金属酸化物を形成することが可能な金属化合物を気化させて金属化合物気体を得、得られた金属化合物気体を該酸化物形成物質を含んだ反応帯域が、大気圧雰囲気であることを特徴とする(9)記載の金属酸化物構造体の製造方法。に関する。

【0008】以下、本発明を詳細に説明する。本発明における金属酸化物微結晶とは、金属酸化物結晶であり、例えば走査型電子顕微鏡(以下、SEMと記載する)や原子間力顕微鏡(以下、AFMと記載する)のような従来公知の方法で一つ一つの晶粒が確認できる物のことを言う。断面の円換算径は、0.01～100 $\mu$ mであることが好ましい。円換算径が0.01 $\mu$ m未満の場合、成長した微結晶を得ることが困難であり、100 $\mu$ mを越えた場合、微結晶による光放出の効果が乏しく好ましくない。

【0009】ここで言う円換算径とは、例えば画像解析を始めとする従来公知の方法で断面積を計算し、得られた面積を円周率 $\pi$ で除したものの平方根の2倍の値で表される。また、ここで言う断面とは、突起部の長さの1/2の距離における面のことを示す。

【0010】本発明中の金属酸化物構造体は基板上にエピタキシャル成長をしていることが好ましい。金属酸化物構造体が基板上でエピタキシャル成長しているかどうかは、通常のX線回折法により確認することができる。特に、 $\phi$ スキャン法により基板、及び金属酸化物の面内方位関係を観察することにより確認する方法が好ましく用いられる。金属酸化物構造体は突起部を有していても差し支えない。本発明における突起部とは、山形の隆起

した部分や、塊状、または棒状の構造を持った物のことを言う。また、突起部の形状としては、断面の円換算径に対する長さの比、すなわちアスペクト比は、0.01以上である。

【0011】また、ここで言う突起部の長さとは、突起部が面上から実質的に突起している位置から突起部の頂点までの長さのことを示す。長さは使用する用途によって異なり、限定されないが、通常、実用面から0.001～10000 $\mu$ mが好ましい。本発明の金属酸化物が複数の突起部を有する場合、その各々の突起部は同一の形状とならない場合がある。即ちアスペクト比や長さの異なる突起部の集合体となる場合がある。この場合の本発明のアスペクト比や長さは、平均値で示す。アスペクト比の平均値は、構造体の巾200 $\mu$ mの断面における突起部のアスペクト比の加重平均値で示す。又、長さの平均値は、金属酸化物面上の10 $\mu$ m $\times$ 10 $\mu$ mの範囲における突起部の長さの加重平均値で示す。

【0012】金属酸化物上の突起部が金属酸化物結晶である場合、結晶軸が同一方向にある(結晶軸方位が揃っている)ことが好ましい。例えば、X線ロッキング曲線法において測定される結晶軸方位のゆらぎが10度以内であることが好ましい。さらに好ましくは5度以内である。突起部が面上に存在する割合としては、10 $\mu$ m $\times$ 10 $\mu$ mの面積当たり0.1～1000000個であることが好ましく、より好ましくは0.1～100000個、さらに好ましくは1～10000個である。この値が0.1個未満である場合は、微結晶による光放出の効果が乏しく、1000000個を越える場合は、成長した構造体を得ることが困難であり、好ましくない。

【0013】本発明における構造体は、金属酸化物からなる。本発明における金属酸化物とは、金属種が、周期律表において水素を除く1族、2族、ホウ素を除く13族、炭素を除く14族、窒素とリンと砒素を除く15族、Po及び3、4、5、6、7、8、9、10、11、12族に属する各元素である酸化物である。金属種としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Po、Sc、Y、La、Th、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg等であり、これらのなかでも、好ましくはLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Sc、Y、La、Ce、Th、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hgであ

り、さらに好ましくは、Li、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、In、Si、Sn、Pb、Th、Y、Ce、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Zn、Cdである。

【0014】これらの金属は単独でも使用できるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。例えば、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO、チタン酸バリウム、SrTiO<sub>3</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、PZT、YBCO、YSZ、YAG、ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>)等が挙げられる。また、アルカリ金属と他の金属を組み合わせて使用することもできる。例えば、Ta、Nbとアルカリ金属等を組み合わせてKTaO<sub>3</sub>や、NbLiO<sub>3</sub>のような複合酸化物を形成させて、金属酸化物とすることができる。

【0015】金属酸化物は、基本的には結晶質、非晶質を問わないが、結晶質であることがより好ましい。結晶質は一種以上の単結晶であっても、多結晶であっても、非晶部と結晶部を同時に有する一種以上の半結晶性物質であっても、また、これらの混合物であってもよい。特に好ましくは、単結晶である。金属酸化物構造体の形状は、実質的に平面及び/または曲面を有していればいずれでもよいが、板状がより好ましい。構造体の大きさは特に問わないが、板状である場合、その厚さは、0.001μm~100mmであることが好ましく、さらに好ましくは0.002μm~50mm、最も好ましくは0.005μm~10mmである。本発明の構造体は、金属酸化物を基板としてその上に金属酸化物構造体が存在したものあるいは金属酸化物以外の材料を基板としたものも含む。例えば、次に例示する製造方法によれば、通常基板上にまず金属酸化物構造体が形成される。

【0016】次に、本発明における金属酸化物構造体を形成する好ましい方法について記す。本発明における金属酸化物は、例えば、金属酸化物の原料である金属化合物を気体及び/または微粒子とし、酸素、水、アンモニア等と反応させることにより製造することができる。この際、金属化合物は、目的とする構造体の金属酸化物中の金属を有し、酸素、水、アンモニア等と反応して酸化物を形成するものであれば特に限定されない。

【0017】このような金属化合物として、例えば、金属または金属類似元素の原子に、アルコールの水酸基の水素が金属で置換されたアルコキシド類、金属または金属類似元素の原子にアセチルアセトン、エチレンジアミン、ビベリジン、ビピラジン、シクロヘキサジエン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンビス(グアニド)、エチレンビス(サリチルアミン)、テトラエチレングリコール、アミノエタノール、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロリン、ペンタンジエン、ピリジン、サリチルアルデヒド、サリチリデンアミン、ボルフィリ

ン、チオ尿素などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種の錯体、配位子としてカルボニル基を有するFe、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、V、W、Ruなどの各種金属カルボニル、さらに、カルボニル基、アルキル基、アルケニル基、フェニルあるいはアルキルフェニル基、オレフィン基、アリール基、シクロブタジエン基をはじめとする共役ジエン基、シクロペンタジエニル基をはじめとするジエニル基、トリエン基、アレーン基、シクロヘキサトリエニル基をはじめとするトリエニル基などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種の金属化合物、ハロゲン化金属化合物を使用することができる。また、金属錯体も使用することができる。この中でも、アセチルアセトン等の錯体、アルコキシド類がより好ましく用いられる。

【0018】本発明における錯体としては、金属にβ-ジケトン類、ケトエステル類、ヒドロキシカルボン酸類またはその塩類、各種のシッフ塩基類、ケトアルコール類、多価アミン類、アルカノールアミン類、エノール性活性水素化合物類、ジカルボン酸類、グリコール類、フェロセン類などの配位子が1種あるいは2種以上結合した化合物である。

【0019】本発明に用いられる錯体の配位子となる化合物の具体例としては、例えば、アセチルアセトン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、エチレンテトラミン、ビベリジン、シクロヘキサジエン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンビス(グアニド)、エチレンビス(サリチルアミン)、テトラエチレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、酒石酸、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロリン、ペンタンジエン、サリチルアルデヒド、カテコール、ボルフィリン、チオ尿素、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキナリン、β-アミノエチルメルカプタン、ビスアセチルアセトンエチレンジアミン、エリオクロムブラックT、オキシシン、キナリン酸サリチルアルドキシム、ピコリン酸、グリシン、ジメチルグリオキシマト、ジメチルグリオキシム、α-ベンゾインオキシム、N、N'-ビス(1-メチル-3-オキソブチリデン)エチレンジアミン、3-{(2-アミノエチル)アミノ}-1-プロパノール、3-(アミノエチルイミノ)-2-ブタンオキシム、アラニン、N、N'-ビス(2-アミノベンジリデン)エチレンジアミン、α-アミノ-α-メチルマロン酸、2-{(3-アミノプロピル)アミノ}エタノール、アスパラギン酸、1-フェニル-1,3,5-ヘキサントリオン、5,5'-(1,2-エタンジイルジニトリロ)ビス(1-フェニル-1,3-ヘキサジエン)、1,3-ビス{ビス[2-(1-エチルベンズイミダゾリル)メチル]アミノ}-2-プロパノール、1,2-ビス(ピリジン-α-アルジミノ)エタン、1,3-ビス{ビス(2-ピリジルエチル)アミ

10

20

30

40

50

ノメチル}ベンゼン、1, 3-ビス{ビス(2-ビリジ  
ルエチル)アミノメチル}フェノール、2, 2'-ビ  
ベリジン、2, 6-ビス{ビス(2-ビリジルメチル)  
アミノメチル}-4-メチルフェノール、2, 2'-ビ  
ベリジン、2, 2'-ビピラジン、ヒドロトリス(1-  
ピラゾリル)ホウ酸イオン、カテコール、1, 2-シク  
ロヘキサジエン、1, 4, 8, 11-テトラアザシ  
クロドデカン、3, 4:9, 10-ジベンゾ-1, 5,  
8, 12-テトラアザシクロテトラデカン-1, 11-  
ジエン、2, 6-ジアセチルビリジンジオキシム、ジベ  
ンジルスルフィド、N-(2-(ジエチルアミノ)エチ  
ル)-3-アミノ-1-プロパノール、o-フェニレン  
ビス(ジメチルホスフィン)、2-{2-(ジメチルア  
ミノ)エチルチオ}エタノール、4, 4'-ジメチル-  
2, 2'-ビベリジン、N, N'-ジメチル-1, 2-  
シクロヘキサジエン、ジメチルグリオキシム、1,  
2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス  
(ジアセチルモノオキシムイミノ)プロパン、3, 3'-  
トリメチレンジニトロビス(2-ブタンオキシム)  
1, 5-ジアミノ-3-ペンタノールジビバロイルメタ  
ン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ジ  
エチルジチオカルバミン酸イオン、N, N'-ビス{2-  
(N, N'-ジエチルアミノエチル)アミノエチル}  
オキサミド、エチレンジアミンテトラ酢酸、7-ヒドロ  
キシ-4-メチル-5-アザヘプト-4-エン-2-オ  
ン、2-アミノエタノール、N, N'-エチレンビス  
(3-カルボキシサリチリデンアミン)、1, 3-ビス  
(3-ホルミル-5-メチルサリチリデンアミノ)プロ  
パン、3-グリシルアミノ-1-プロパノール、グリシ  
ルグリシン、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレン  
ジアミントリ酢酸、ヘキサフルオロアセチルアセトン、  
ヒスチジン、5, 26:13, 18-ジイミノ-7, 1  
1:20, 24-ジニトロジベンゾ[c, n]-1,  
6, 12, 17-テトラアザシクロドコシン、2, 6-  
ビス{N-(2-ヒドロキシフェニル)イミノメチル}  
-4-メチルフェノール、5, 5, 7, 12, 12, 1  
4-ヘキサメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシク  
ロテトラデカン-N, N'-ジ酢酸、1, 2-ジメチル  
イミダゾール、3, 3'-エチレンビス(イミノメチリ  
デン)-ジ-2, 4-ペンタンジオン、N, N'-ビス  
(5-アミノ-3-ヒドロキシベンチル)マロンアミ  
ド、メチオニン、2-ヒドロキシ-6-メチルビリジ  
ン、メチルイミノジ酢酸、1, 1-ジシアノエチレン-  
2, 2-ジチオール、1, 8-ナフチリジン、3-(2-  
ヒドロキシエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、  
2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチ  
ルボルフィリン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17,  
18-オクタメチルボルフィリン、シュウ酸、オキサミ  
ド、2-ビリジナルドキシム、3-{2-(2-ビリ  
ジル)エチルアミノ}-1-プロパノール、3-(2-

ビリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、2-  
ビコリルアミン、3-(2-ビリジルメチルイミノ)-  
2-ブタノンオキシム、二亜リン酸二水素イオン、3-  
n-プロピルイミノ-2-ブタノンオキシム、プロリ  
ン、2, 4-ペンタンジアミン、ビリジン、N, N'-  
ジビリドキシリデンエチレンジアミン、N-ビリドキ  
シリデングリシン、ビリジン-2-チオール、1, 5-ビ  
ス(サリチリデンアミノ)-3-ペンタノール、サリチ  
ルアルデヒド、N-サリチリデンメチルアミン、サリチ  
ル酸、N-(サリチリデン)-N'-(1-メチル-3-  
オキソブチリデン)エチレンジアミン、サリチリデ  
ンアミン、N, N'-ジサリチリデン-2, 2'-ビフェ  
ニレンジアミン、N, N'-ジサリチリデン-2-メ  
チル-2-(2-ベンジルチオエチル)エチレンジアミ  
ン、N, N'-ジサリチリデン-4-アザ-1, 7-ヘ  
ブタンジアミン、N, N'-ジサリチリデンエチレン  
ジアミン、N-サリチリデングリシン、サリチルアルドキ  
シム、N, N'-ジサリチリデン-o-フェニレンジア  
ミン、N, N'-ジサリチリデントリメチレンジアミ  
ン、3-サリチリデンアミノ-1-プロパノール、テト  
ラベンゾ[b, f, j, n]-1, 5, 9, 13-テト  
ラアザシクロヘキサデシン、1, 4, 7-トリアザシク  
ロノナン、5, 14-ジヒドロジベンゾ[b, i]-  
1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデシン、ト  
リス(2-ベンズイミダゾリルメチル)アミン、6,  
7, 8, 9, 16, 17, 18, 19-オクタヒドロジ  
シクロヘブタ[b, j]-1, 4, 8, 11-テトラア  
ザシクロテトラデセン、4, 6, 6-トリメチル-3,  
7-ジアザノン-3-エン-1, 9-ジオール、トリス  
(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリルメチル)アミン、  
2, 2':6', 2"-テルビリジン、5, 7, 7, 1  
2, 14, 14-ヘキサメチル-1, 4, 8, 11-テ  
トラアザシクロテトラデカン、テトラヒドロフラン、ト  
リス(2-ビリジルメチル)アミン、N, N, N',  
N'-テトラメチル尿素、N, N'-ビス(3-アミノ  
プロピル)オキサミド、N, N, N', N'-テトラキ  
ス(2-ビリジルメチル)エチレンジアミン、a l l -  
c i s-5, 10, 15, 20-テトラキス{2-  
(2, 2'-ジメチルプロピオンアミド)フェニル}ボ  
ルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラフェニルボ  
ルフィリン、1, 4, 7-トリス(2-ビリジルメチ  
ル)-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、ヒドロトリ  
ス(1-ピラゾリル)ボレイト、3, 3' 4-トリメチ  
ルジピロメテン、トリメチレンジアミンテトラ酢酸、  
3, 3' 5, 5'-テトラメチルジピロメテン、5, 1  
0, 15, 20-テトラキス(p-トリボルフィリン)  
などが挙げられる。

【0020】金属酸化物構造体を形成する際に、特定の  
基板を用いて金属酸化物を形成することがより好まし  
い。金属酸化物を形成する方法として、金属化合物の気

体及び／または微粒子を基板表面で金属酸化物に反応させる方法、微粒子となった金属酸化物を析出及び／または積層する方法等いずれの方法でもよい。また、この両方の方法を併用することもできる。

【0021】ここで言う特定の基板とは、例えば、酸化アルミニウムのような金属酸化物単結晶板、半導体単結晶、通常のセラミック、シリコンを含む金属、ガラス、プラスチック等のことを言う。ガラス、プラスチックを使用する際は、表面が配向処理されていることが好ましい。これらの中で好ましく用いられるのはシリコンを含む金属、金属酸化物、及びZnTe、GaP、GaAs、InP等の半導体単結晶である。基板として好ましく用いられる単結晶種を選ぶ一つの要因として、形成される金属酸化物結晶種の格子定数と基板として用いられる単結晶種の格子定数が近いことが挙げられる。格子定数は広角X線回折法等従来公知の方法で測定できる。この値は形成される金属酸化物結晶種が基板に接する面の格子定数／基板として用いられる単結晶種が形成される金属酸化物結晶と接する面の格子定数で表される比が0.8～1.2であることが好ましく、0.9～1.1であることがさらに好ましく、0.95～1.05であることが特に好ましい。

【0022】特に好ましく用いられるのは、具体的にはシリコン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、SrTiO<sub>3</sub>等の金属酸化物単結晶である。この場合の結晶は一種以上の単結晶であっても、多結晶であっても、非晶部と結晶部を同時に有する一種以上の半結晶性物質であっても、また、これらの混合物であってもよい。最も好ましくは単結晶である。この場合、基板表面は単結晶の特定の面になっていることが好ましい。具体的には、例えば酸化チタンを形成する金属酸化物として選んだ場合には、酸化マグネシウム基板では(100)面、酸化亜鉛を形成する金属酸化物として選んだ場合には、シリコン基板では(111)面、酸化アルミニウム基板では(0001)面、SrTiO<sub>3</sub>基板では(001)面であることがより好ましい。また、基板は金属酸化物構造体中に含まれていても含まれていなくてもよい。

【0023】気体及び／または微粒子となった金属化合物の量は過飽和度によっても制御される。本発明中の過飽和度は〔(実際の蒸気圧－平衡蒸気圧)／平衡蒸気圧〕×100で規定される。本発明中の金属酸化物を得るためには、過飽和度は1%以上であることが好ましい。さらに好ましくは10%以上であり、特に好ましくは20%以上である。

【0024】気体及び／または微粒子となった金属化合物を吹き付ける場合に用いられる媒体としての気体は、使用する金属化合物と反応するものでなければ、特に限定はされない。具体例として、窒素ガスやヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガス、炭酸ガス、有機非窒素ガス、あるいはヘプタン、ヘキサン等の有機物質等が挙げ

られる。これらのうちで、安全性、経済性の上から不活性ガスが好ましい。特に窒素ガスが経済性の面より最も好ましい。

【0025】気体及び／または微粒子となった金属化合物を気体で吹き付けて金属酸化物を基板上で形成する場合には、金属化合物の吹き出し口と金属酸化物表面の距離は、どれだけの大きさの金属酸化物を形成するかによって異なるが、この距離は、吹き出し口と金属酸化物表面の距離／開口部の長軸の長さの比で規定することが好ましい。この値は好ましくは0.01～1、さらに好ましくは0.05～0.7、特に好ましくは0.1～0.5である。この比は吹き出し口の形状によっても異なるが、1以上では、金属化合物が有効に金属酸化物に変換されず効率が悪く、好ましくない。

【0026】金属酸化物が形成される際の基板自身の温度は、基板近傍及び表面で固体金属酸化物が形成される温度であれば特に限定されないが、この温度は形成された金属酸化物の形状に影響を与える。好ましくは0～1000℃、さらに好ましくは20～900℃、特に好ましくは100～900℃である。本発明における金属酸化物構造体が形成される条件は、基板上に吹き付ける金属化合物の濃度、温度、基板温度のみでは必ずしも決定されない。例えば、金属化合物が放出される温度、基板の温度とのバランスで本発明の針状金属酸化物構造体を得られる。即ち、基板上に吹き付ける金属化合物の濃度、放出速度、温度あるいは基板温度等を制御することが本発明の金属酸化物構造体を得るための重要な要因となる。

【0027】基板が金属酸化物である場合、金属酸化物は基板上にエピタキシャル成長をしていることがより好ましい。金属酸化物が基板上でエピタキシャル成長しているかどうかは、通常のX線回折法により確認することができる。特に、φスキャン法により基板、及び金属酸化物の面内方位関係を観察することにより確認する方法が好ましく用いられる。系内に酸素、水、アンモニア等が存在すると、放出する前に装置内で金属酸化物の形成が起こり、詰まり等が発生し、望みの形態を持った金属酸化物を得ることができず好ましくない。但し、金属化合物が酸素、水、アンモニア等との反応速度が極めて遅い場合は、予め系内に酸素、水、アンモニア等を共存させる場合もある。

【0028】気体及び／または微粒子となった金属化合物と基板が存在する雰囲気は、減圧下であってもよいし、常圧下あるいは加圧下であってもよい。しかしながら、高度な減圧下、例えば超真空下で実施すると、金属酸化物の成長速度が遅く、生産性に劣り好ましくない。加圧下で実施する場合、金属酸化物の成長速度には問題ないが、加圧するための設備が必要となる。通常0.001～2.0atmで実施することが好ましく、さらに好ましくは0.1～1.0atmである。最も好ましくは常



圧である。

【0029】金属酸化物を形成するのに必要な反応時間は、特に限定されない。反応条件や原料の種類によっても異なり、例えば原料に亜鉛アセチルアセトネートを用いた場合は通常の室温、常圧雰囲気下では10分以上が好ましい。さらに好ましくは30分以上、特に好ましくは1時間以上である。また、原料としてテトライソプロポキシチタネートを用いた場合は通常の室温、常圧雰囲気下では3分以下が好ましい。さらに好ましくは90秒以下である。

【0030】金属酸化物を形成する際には、金属化合物を混合して気体及び／または微粒子にすることもできるし、気体及び／または微粒子にした金属化合物を混合させてもよい。また、この両方の方法を併用することもできる。

【0031】本発明中で好ましく用いられる反応装置の一例の略図を図1に示す。N<sub>2</sub>は液体窒素トラップにより脱水される。金属化合物加熱槽で金属化合物はヒーターにより加熱され気体及び／または微粒子になり、N<sub>2</sub>によりノズル、スリットを経由して基板上に吹き付けられる。加熱槽以降のラインはリボンヒーターで加熱されている。基板には(0001)面がスリットに向いたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶板を用いている。ヒーターにより加熱された基板上で金属化合物は本発明中記載の金属酸化物構造体を形成する。

【0032】本発明における金属酸化物は、例えばそれを光放出素子等の用途に使用する場合は、導電性物質を被覆して使用することができる。本発明における導電性物質とは、固有抵抗率が10Ω/m以下であるものを言う。好ましくは、1Ω/m以下である。具体的には、金属及び／または金属ペースト、ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>)、導電性樹脂、炭素薄膜、ダイヤモンド薄膜等である。金属の種類は特に限定されないが、具体例としては、銅、ニッケル、クロム、鉄、金、銀、パラジウム、アルミニウム、亜鉛、錫、シリコン、チタン及びこれらの合金が挙げられる。

【0033】次に、導電性物質と金属酸化物を形成、または結合させる方法について記す。この方法には、金属酸化物の上に導電性物質を直接形成する方法、金属酸化物と導電性物質を直接結合する方法が知られている。金属酸化物の上に導電性物質を直接形成する方法として、導電性物質を気相や液相を通じて物理的、または化学的に金属酸化物上に形成する方法で、蒸着、スパッタリング、ディッピング、及び溶液鍍金等の鍍金、塗布、印刷が挙げられる。

【0034】金属酸化物と導電性物質を直接結合する方法は、従来公知の焼き付け等の方法に加え、特公昭57-13515号公報、特開昭61-17475号公報に記載の方法、すなわち、導電性物質と金属酸化物の間に該導電性物質の粉末または該導電性物質の主たる成分と

する粉末を介在させ、反応性、または不活性な雰囲気中で導電性物質の融点より低い温度で加熱して熱処理する方法等が挙げられる。

【0035】本発明における構造体は金属酸化物と該金属酸化物を挟んで互いに導通していない2個以上の外部電極を付けて使用することができる。金属酸化物と外部電極は電氣的につながっていれば、いずれの形状であっても差し支えない。また、外部電極は外部電極相互が導通していなければ金属酸化物とどのような部分でつながっていても差し支えない。外部電極の数は3個以下が好ましい。4個以上であっても差し支えないが、その場合は、他の導電性物質を介して、実質的に互いに導電性を示さない3個以下の部分につながっていることが好ましい。導電性物質と外部電極を形成、または結合させる方法は上記の導電性物質と金属酸化物の場合に挙げたような方法の他にはんだで接合する方法、ワイヤーボンディング等の方法が用いられる。さらに、本発明中の金属酸化物構造体は、励起源を取りつけて使用することができる。本発明中の励起源とは、電子、光等の電磁波を金属酸化物構造体に照射し、金属酸化物中の電子を励起させるような物のことをいう。

【0036】本発明中の金属酸化物は、絶縁体、導電体、固体電解質、蛍光表示管、EL素子、セラミックコンデンサー、アクチュエーター、レーザー発振素子、冷陰極素子、強誘電体メモリー、圧電体、サーミスター、バリスタ、超伝導体等の電子材料、電磁波シールド材、光誘電体、光スイッチ、光センサー、太陽電池、光波長変換素子、光吸収フィルター等の光素子、温度センサー、ガスセンサー等のセンサー材料、表面修飾剤、表面保護剤、反射防止剤、抗菌、防汚効果等を目的とする表面改質剤、気相や液相やその両方の相における触媒やその担体等に使用することができる。好ましくは光放出素子又は光発振素子であり、さらに好ましくはレーザー光発振素子である。また、本発明中の光とは、紫外光、可視光、赤外光のいずれであっても差し支えない。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】(実施例1)図1に略図を示した装置を用いた。金属化合物加熱槽にZn(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を仕込んだ。金属化合物加熱槽を加熱して内温を115℃にした。吹き出しスリットの真下にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶2個を550℃に加熱し、(0001)面がスリットに向くようにセットした。金属化合物加熱槽に2.4dm<sup>3</sup>/分の流量で乾燥窒素ガスを導入し、Zn(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単結晶上に吹き付けた。吹き付け開始から20分後、Zn(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を吹き付けることを中止した。得られた金属酸化物のひとつを取り出し、スパッタリングにより導電性物質として金を金属酸化物



全体に蒸着した後、SEMによる観察を行った。この際、構造体の立体的な形状を明らかにするために、得られた構造体を断面からSEM観察を行った。得られたSEM画像を図2に示す。

【0038】(実施例2) 金属化合物加熱槽の内温を145℃、乾燥窒素ガスの流量を0.6 dm<sup>3</sup>/分とした他は実施例1と同じ条件で金属酸化物構造体を得た。得られた金属酸化物のひとつを取り出し、スパッタリングにより導電性物質として金を金属酸化物全体に蒸着した後、SEMによる観察を行った。この際、構造体の立体的な形状を明らかにするために、得られた構造体を平面及び断面からSEM観察を行った。得られたSEM画像を図3-(イ)、(ロ)に示す。

【0039】(実施例3) 金属化合物加熱槽の内温を145℃、乾燥窒素ガスの流量を4.8 dm<sup>3</sup>/分とした他は実施例1と同じ条件で金属酸化物構造体を得た。得られた金属酸化物のひとつを取り出し、スパッタリングにより導電性物質として金を金属酸化物全体に蒸着した後、SEMによる観察を行った。この際、構造体の立体\*

的な形状を明らかにするために、得られた構造体を平面及び断面からSEM観察を行った。得られたSEM画像を図4-(イ)、(ロ)に示す。

【0040】

【発明の効果】本発明により、複数の金属酸化物微結晶からなる金属酸化物構造体、特に光放出素子として好ましく用いられる金属酸化物構造体を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

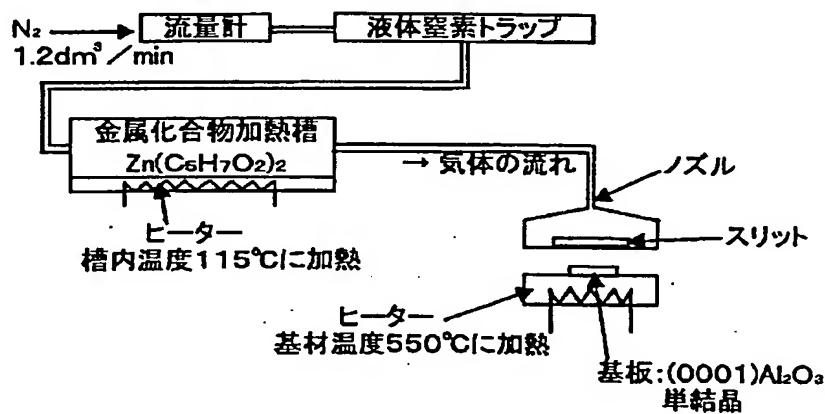
【図1】本発明で好ましく用いられる金属酸化物の反応装置の一例の略図である。

【図2】実施例1で得られた構造体を断面及び平面方向から観察したSEM写真である。但し、この構造体はSEM観察のために全体が導電性物質で覆われている。

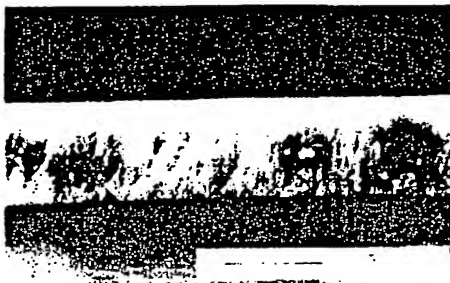
【図3】実施例2で得られた構造体を断面及び平面方向から観察したSEM写真である。但し、この構造体はSEM観察のために全体が導電性物質で覆われている。

【図4】実施例3で得られた構造体を断面及び平面方向から観察したSEM写真である。但し、この構造体はSEM観察のために全体が導電性物質で覆われている。

【図1】



【図2】



【図3】

(イ)

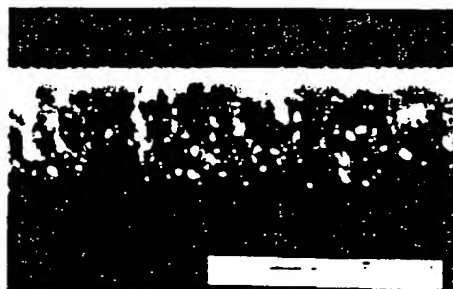


(ロ)

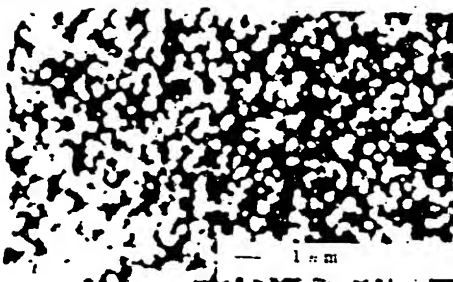


【図4】

(イ)



(ロ)




---

フロントページの続き

(72)発明者 岸本 泰志  
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号  
 旭化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4C077 AA03 AB09 BB01 BB03 BB04  
 BB07 BB09 BB10 DA11  
 4K030 AA11 BA42 BA43 BA44 BA45  
 BA46 BA47 BB02

BEST AVAILABLE COPY